



REC'D 14 MAY 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 15 813.4
Anmeldetag: 10. April 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Thixotropiermittel, enthaltend Polyethylenwachse
IPC: C 09 D 5/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Ebert

Patentansprüche

1. Thixotropiermittel, enthaltend als Komponenten...

5

0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,

5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

10

5 bis 85 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

15 2.

Thixotropiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es als Komponente mindestens ein Ethylenterpolymerwachs enthält, das aufgebaut ist aus

80 bis 99,9 Gew.-% Ethylen,

20

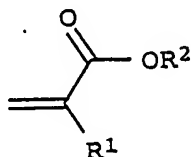
0,1 bis 20 Gew.-% mindestens zweier Comonomere, von denen

als erstes Comonomer 1 bis 99 Gew.-% mindestens einer C₃-C₁₂-Alken-carbonsäure und

25

als zweites Comonomer 99 bis 1 Gew.-% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel I

30



35

wobei R¹ gewählt wird aus Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₁₄-Aryl

und R² gewählt wird aus C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl oder C₆-C₁₄-Aryl.

40

3. Thixotropiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem ersten Comonomer um Acrylsäure handelt.

45

2

4. Thixotropiermittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich in Formel I bei R^1 um Wasserstoff oder Methyl und bei R^2 um Methyl handelt.
- 5 5. Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethylencopolymerwachs aus
- 90 bis 99 Gew.-% Ethylen und 10 bis 1 Gew.-% mindestens zweier Comonomere aufgebaut ist, von denen
- 10 30 bis 70 Gew.-% mindestens einer C_3 - C_{12} -Alkencarbonsäure als erstes Comonomer und
- 15 70 bis 30 Gew.-% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel I als zweites Comonomer der allgemeinen Formel I gewählt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Thixotropiermitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das
- 20 Ethylenterpolymerwachs zunächst in einem oder mehreren mit dem Ethylenterpolymerwachs verträglichen Lösemittel löst und anschließend mindestens ein mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträgliches Lösemittel zugibt.
- 25 7. Lacke, enthaltend mindestens ein Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Metalliclacke, enthaltend mindestens ein Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung von Lacken oder Metalliclacken durch Vermischen der Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 35 10. Oberflächen, beschichtet mit Lacken oder Metalliclacken, enthaltend mindestens ein Thixotropiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

Thixotropiermittel, enthaltend Polyethylenwachse

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft zur Herstellung von Thixotropiermitteln, enthaltend

10

0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,

5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

15

5 bis 85 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

Thixotropiermittel sind als wichtige Komponente von Lacken, insbesondere Metalliclacken, von entscheidender Bedeutung für ihr Anwendungsprofil. Derartige Thixotropiermittel enthalten in der Regel mindestens eine polymere Komponente. Thixotropiermittel haben die Aufgabe, beispielsweise die Alterungsbeständigkeit und die Temperaturbeständigkeit der Lacke zu erhöhen. Weiterhin sollen sie die Applikation der betreffenden Lacke erleichtern, also die Viskosität unter der Einwirkung von Scherkräften herabsetzen, andererseits sollen sie die unerwünschte Tendenz zur Bildung von Tropfen nach der Applikation der Lacke herabsetzen - dazu sollen sie die Viskosität der Lacksysteme in Abwesenheit von Scherkräften erhöhen. Man ist also an möglichst effizienten Thixotropiermitteln interessiert.

Außerdem ist es wünschenswert, Thixotropiermittel auf Basis wirtschaftlich möglichst günstiger Ausgangsmaterialien herzustellen. Besonders günstige Ausgangsmaterialien sind Polyethylenwachse.

35

Insbesondere werden Thixotropiermittel in fein dispergierter Form für Zweischicht-Metallic-Autolacke eingesetzt. Thixotropiermittel sollen hierbei als Antiabsetzmittel im Vorlegelack wirken ("base coat"). Dabei wird die Absetzgeschwindigkeit der Pigmentplättchen des Metalleffektpigments beim Trocknen des Lackfilms so verringert, dass diese genügend Zeit haben, sich in einer Ebene zu orientieren. Hierdurch entsteht ein höherer Glanz und das typische "Metallic"-Aussehen nach der durch den Klarlack ("top coat" vervollständigten Autolackierung.

45

2

Aus US 4,200,561 sind stabile thixotrope Gele bekannt, die in der organischen Phase zwischen 5 und 60 Gew.-% eines Geliermittels, zwischen 5 und 50 Gew.-% eines bei Zimmertemperatur mit dem Geliermittel unverträglichen Lösemittels und aus 20 bis 90 Gew.-% eines mit dem Geliermittel und dem Lösemittel verträglichen Lösemittels besteht. Das Geliermittel besteht dabei zu mindestens 25 Gew.-% aus Polyethylenwachsen, die ihrerseits zu 40 bis 96 mol-% Ethylen und zwischen 4 und 60 mol-% eines Comonomeren, gewählt aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, veresterter Acrylsäure, Vinylacetat, Vinylformiat, Vinylpropionat oder Mischungen derselben haben. Man beobachtet jedoch, dass bei längerer Lagerung Wachspartikel auskristallisieren können und die Feinteiligkeit der Pasten noch zu verbessern ist. Daher sind sie insbesondere für Metalliclacke mit heutigem Anforderungsprofil nicht ausreichend stabil.

Aus DE 31 09 950 sind Hartwachse aus Terpolymerisaten des Ethylens mit ungesättigten Carbonsäuren und ungesättigten Carbonsäureestern bekannt sowie ihre Verwendung im Pflegemittelbereich, insbesondere als Komponente in Bodenpflegemitteln zusammen mit Styrol-Acrylsäure-Acrylat-Dispersionen. Als weitere Anwendungen werden die Textilchemie und die Kunststoffverarbeitung vorgeschlagen.

Es bestand die Aufgabe,

- verbesserte Thixotropiermittel bereit zu stellen,
- ein Verfahren zur Herstellung von verbesserten Thixotropiermitteln bereit zu stellen, und
- Anwendungen für die verbesserten Thixotropiermittel bereit zu stellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Thixotropiermittel gefunden.

Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel enthalten

0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,

5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

3

5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem bzw. den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist.

5

Die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln eingesetzten Ethylenterpolymerwachse sind wachsartige Terpolymerisate aus Ethylen und mindestens 2 Comonomeren, wobei die Wachse üblicherweise eine Schmelzviskosität im Bereich von 20 bis 70.000 mm²/s und bevorzugt von 800 bis 2.000 mm²/s, gemessen bei 120°C nach DIN 51562 aufweisen. Ihre Säurezahl beträgt 1 bis 110, bevorzugt 10 bis 110 mg KOH/g Wachs, bestimmt nach DIN 53402; insbesondere von 30 bis 50 mg KOH/g Wachs. Die Schmelzpunkte liegen im Bereich von 60 bis 110°C, bevorzugt im Bereich von 80 bis 109°C, bestimmt durch DSC nach DIN 51007. Die Dichte beträgt üblicherweise 0,89 bis 0,99 g/cm³, bevorzugt bis 0,96 g/cm³, bestimmt nach DIN 53479.

Bevorzugt setzen sich die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln eingesetzten Ethylenterpolymerwachse zusammen aus

20

80 bis 99,9, bevorzugt 93 bis 99,5 Gew.-% Ethylen,

0,1 bis 20, bevorzugt 0,5 bis 7 Gew.-% mindestens zweier Comonomere, davon

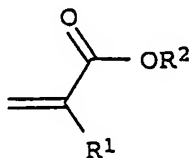
25

als erstes Comonomer 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% mindestens einer C₃-C₁₂-Alken-carbonsäure und

30

als zweites Comonomer 99 bis 1 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 30 und besonders bevorzugt 60 bis 40 Gew.-% mindestens eines Esters der allgemeinen Formel I.

35



40 Dabei wird in Formel I die Variable R¹ gewählt aus

- Wasserstoff,

- C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl,

n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

- 5 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 10 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

15 und R² wird gewählt aus

- C₁-C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 20
- 25 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- 30 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

35 Ganz besonders bevorzugt ist R¹ gewählt aus Wasserstoff oder Methyl, und R² ist ganz besonders bevorzugt Methyl.

Unter C₃-C₁₂-Alken-carbonsäure sind ungesättigte Carbonsäuren zu verstehen, die unter den Bedingungen der radikalischen Polymeri-
40 sation Copolymere und/oder Terpolymere mit ethylen bilden. Sie haben vorzugsweise eine C-C-Doppelbindung in Konjugation zur Carboxylgruppe, d.h. es handelt sich bei ihnen um α,β -ungesättigte Carbonsäuren. Beispielhaft sind zu nennen: Acrylsäure, (E)-Crotonsäure, (Z)-Crotonsäure und Gemische der beiden vorge-
45 nannten, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, (E)-1-Butenyl-säure, (E)-1-Pentenyl-säure, (E)-1-Heptenyl-säure, (E)-1-Undecenyl-

säure. Bevorzugt sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Ganz besonders bevorzugt ist Acrylsäure.

Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel können auch solche Ethyl-
5 lenterpolymerwachse enthalten, die beispielsweise durch Copoly-
merisation von Ethylen, einer Verbindung der allgemeinen Formel I
und zwei C₃-C₁₂-Alken-carbonsäuren hergestellt werden. Gleichfalls
eigenen sich solche Polyethylenwachse zur Verwendung als Thixo-
tropiermittel, die durch Copolymerisation von Ethylen, einer
10 C₃-C₁₂-Alken-carbonsäure und zwei Verbindungen der allgemeinen
Formel I erhältlich sind.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ent-
halten die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln enthalte-
15 nen Ethylenterpolymerwachse neben Ethylen, einer C₃-C₁₂-Alken-car-
bonsäure und einer Verbindung der allgemeinen Formel I noch bis
zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der vorgenannten Comonomere,
eines vierten Comonomers, beispielsweise Vinylacetat oder Vinyl-
formiat.

20

Die in den erfindungsgemäßen Thixotropiermitteln enthaltenen
Ethylenterpolymerwachse sind an sich bekannt und werden nach an
sich bekannten Verfahren hergestellt, vorzugsweise nach dem aus
dem Stand der Technik (vgl. beispielsweise: Ullmann's

25 *Encyclopedia of Industrial Chemistry* 5. Auflage, Stichwort: Wa-
xes, Bd.A 28, S. 146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cambridge,
New York, Tokio, 1996 bekannten Verfahren zur direkten radika-
lischen Copolymerisation von Ethylen mit Acrylsäure oder Acryl-
säureestern.

30

Die Herstellung der Ethylenterpolymerwachse kann in gerührten
Hochdruckautoklaven oder in Hochdruckrohrreaktoren erfolgen. Die
Herstellung in gerührten Hochdruckautoklaven ist bevorzugt. Die
für die Verfahren der in den erfindungsgemäßen Thixotropiermit-
35 teln enthaltenen Polyethylenwachse angewandten gerührten Hoch-
druckautoklaven sind bekannt, eine Beschreibung findet man in
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5. Auflage, Stich-
worte: Waxes, Bd.A 28, S. 146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cam-
bridge, New York, Tokio, 1996. Bei ihnen verhält sich überwiegend
40 das Verhältnis Länge/Durchmesser in Bereichen von 5:1 bis 30:1,
bevorzugt 10:1 bis 20:1. Die gleichfalls anwendbaren Hochdruck-
rohrreaktoren findet man ebenfalls in *Ullmann's Encyclopedia of
Industrial Chemistry* 5. Auflage, Stichworte: Wachse, Bd.A 28, S.
146 ff., VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokio, 1996.

45

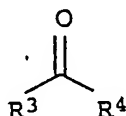
6

Geeignete Druckbedingungen für die Polymerisation sind 1000 bis 3500 bar, bevorzugt 1500 bis 2500 bar. Die Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von 160 bis 320°C, bevorzugt im Bereich von 200 bis 280°C.

5

Als Regler verwendet man beispielsweise einen aliphatischen Aldehyd oder ein aliphatisches Keton der allgemeinen Formel II

10



II

oder Mischungen derselben.

15

Dabei sind die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- Wasserstoff;

20

- C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

25

- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

30

In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste R³ und R⁴ miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können R³ und R⁴ beispielsweise gemeinsam sein: - (CH₂)₄-, - (CH₂)₅-, - (CH₂)₆-, - (CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)- oder -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-.

35

Die Verwendung von Propionaldehyd (R³ = H, R⁴ = C₂H₅) oder Ethylmethylketon (R³ = CH₃, R⁴ = C₂H₅) als Regler ist ganz besonders bevorzugt.

40

Weitere gut geeignete Regler sind unverzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Propan geeignet. Besonders gute Regler sind verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe mit tertiären H-Atomen, beispielsweise Isobutan, Isopentan, Isooctan oder Isododekan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan). Ganz besonders ge-

45

7

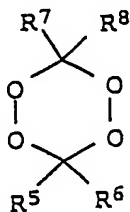
eignet ist Isododekan. Als weitere zusätzliche Regler können höhere Olefine wie beispielsweise Propylen eingesetzt werden.

Die Menge an verwendetem Regler entspricht den für das Hochdruck-
5 polymerisationsverfahren üblichen Mengen.

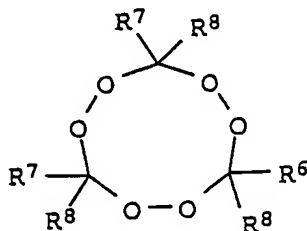
Als Starter für die radikalische Polymerisation können die
üblichen Radikalstarter wie beispielsweise organische Peroxide,
Sauerstoff oder Azoverbindungen eingesetzt werden. Auch
10 Mischungen mehrerer Radikalstarter sind geeignet.

Als Radikalstarter verwendet man ein oder mehrere Peroxide, ausgewählt aus den kommerziell erhältlichen Substanzen

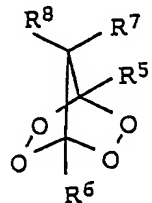
- 15 - Didekanoylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(2-ethylhexanoylperoxy)hexan, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxydiethylacetat, tert.-Butylperoxydiethylisobutyrat,
20 1,4-Di(tert.-butylperoxycarbo)-cyclohexan als Isomeren-
gemisch, tert.-Butylperisononanoat, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Di-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, Methyl-isobutylketonperoxid, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, 2,2-Di-tert.-butylperoxy)butan oder
tert.-Butylperoxacetat;
25 - tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-amylperoxid, Dicumylperoxid, die isomeren Di-(tert.-butylperoxyisopropyl)benzole,
2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan, tert.-Butylcumylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hex-3-in, Di-
30 tert.-butylperoxid, 1,3-Diisopropylmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; oder
- dimere oder trimere Ketonperoxide der allgemeinen Formel
III a bis III c.



IIIa



IIIb



IIIc

Dabei sind die Reste R⁵ bis R⁸ gleich oder verschieden und ausgewählt aus

- C₁-C₈-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, sec.-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl; bevorzugt lineares C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt lineares C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl, ganz besonders bevorzugt ist Ethyl;
- C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl.

Peroxide der allgemeinen Formeln III a bis III c sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus EP-A 0 813 550 bekannt.

- 20 Als Peroxide sind Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoxyperivat, tert.-Butylperoxyisononanoat oder Dibenzoylperoxid oder Gemische derselben besonders geeignet. Als Azoverbindung sei Azobisisobutyronitril ("AIBN") beispielhaft genannt. Die Radikalarstarter werden in für Polymerisationen üblichen Mengen dosiert.

25

Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel enthalten weiterhin

5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethyl-

- 30 lenterpolymerwachs unverträglich ist. Unter mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglichen Lösemitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Lösemittel zu verstehen, die das betreffende Ethylenterpolymerwachs nicht oder nur in sehr geringen Anteilen, das heißt zu 1 Gew.-% oder weniger, bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des jeweiligen Lösemittels zu lösen vermögen. Es
- 35 handelt sich dabei in der Regel um polare Lösemittel, beispielsweise um Ether, Ester, Ketone, Alkohole, insbesondere um Ether wie Di-iso-Propylether, Di-n-Butylether, weiterhin um Ester wie Ethylacetat, n-Propylacetat, n-Butylacetat, n-Hexylacetat, Ethylpropionat, Ethylbutyrat; weiterhin um Ketone wie beispielsweise
- 40 Methylalkylketon, Diethylketon, Methylisobutylketon; weiterhin um Alkohole wie beispielsweise n-Butanol.

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel

5 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt

- 45 30 bis 60 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist. Unter mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem

ersten Lösemittel verträglichen Lösemitteln im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Lösemittel zu verstehen, die das jeweilige Ethylenterpolymerwachs bei Temperaturen bis zum Siedepunkt, bevorzugt bei Temperaturen mindestens 10°C unterhalb des Siedepunkts des jeweiligen Lösemittels in nicht nur geringen Anteilen zu lösen vermögen, d.h. klare beispielsweise mindestens 5 bis 6 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 30 Gew.-% Lösungen bilden. Außerdem müssen sie mit dem ersten Lösemittel als solchem in jedem Verhältnis ohne Phasentrennung mischbar sein. Zu nennen sind aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, vorzugsweise solche mit 7 bis 11 C-Atomen, in reiner Form oder als Gemische; beispielsweise Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol; weiterhin n-Heptan, n-Octan, iso-Octan, n-Dekan, Decalin; bevorzugt sind Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol oder para-Xylol; weiterhin n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan, iso-Octan, n-Dekan sowie Mischungen wie beispielsweise Aliphatengemische, die unter dem Namen Petrolether bekannt sind, oder Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 7 bis 11 C-Atomen, die beispielsweise unter dem Namen Solventnaphtha der BASF Aktiengesellschaft bekannt sind.

Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel zeigen sehr gute thixotrope Eigenschaften und ein insgesamt den aus dem Stand der Technik bekannten Thixotropiermitteln überlegenes Anwendungsprofil.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel vermischt man miteinander die Komponenten Ethylenterpolymerwachs, mindestens ein Lösemittel, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und mindestens ein Lösemittel, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln verträglich ist. Vorzugsweise geht man so vor, dass man zunächst das Ethylenterpolymerwachs in einem oder mehreren mit dem Ethylenterpolymerwachs verträglichen Lösemitteln löst, beispielsweise bei erhöhter Temperatur, bis man eine klare Lösung erhält. Der Lösevorgang lässt sich beispielsweise durch Rühren oder Schütteln beschleunigen. Anschließend gibt man mindestens ein mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträgliches Lösemittel zu. Dabei ist es zweckmäßig, die Zugabe des oder der unverträglichen Lösemittel über einen kurzen Zeitraum durchzuführen.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel. Die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel eignen sich ausgezeichnet als Komponente von Lacken, insbesondere von Metallclacken. Metallclacke, in der

Patentliteratur auch als Metalleffektlackierungen bezeichnet, und prinzipiell geeignete Zusammensetzungen sind beispielsweise in WO 87/05923 beschrieben. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel als Komponente von Metalliclacken sowie Metalliclacke, enthaltend die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel, sind eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Schließlich sind ein Verfahren zur Herstellung von Lacken, insbesondere Metalliclacken durch Vermischen der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel mit Pigmenten, beispielsweise Aluminiumpartikeln, Glimmer, Metallbronzen oder Kupfer eine weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel ausgezeichnet als Komponente in Metalliclacken eignen, weil sie die Thixotropie der Metalliclacke erhöhen. Hoch thixotrope Metalliclacke sind den herkömmlichen Metalliclacken überlegen, weil sich in den gelagerten Proben die Pigmente, insbesondere die in Metalliclacken enthaltenen Aluminiumpartikel nicht absetzen, was zu einer unerwünschten Entmischung führen würde. Andererseits lassen sich die erfindungsgemäßen Lacke sehr gut auf Oberflächen auftragen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind daher Oberflächen, beschichtet mit den erfindungsgemäßen Lacken und insbesondere Metalliclacken, enthaltend die erfindungsgemäßen Thixotropiermittel, sowie ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen, insbesondere aus Metall mit den erfindungsgemäßen Metalliclacken, beispielsweise Karosserieoberflächen, Gehäuse und Geräte. Die erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen und zeigen ausgezeichnete Eigenschaften, was beispielsweise Kratzfestigkeit betrifft. Außerdem sind die erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen ausgezeichnet mattiert.

Arbeitsbeispiele

1. Herstellung der Ethylenterpolymerwachse

Ethylen, Acrylsäure und Methylacrylat wurden unter Zusatz von Isododekan als Regler in einem Hochdruckautoklaven, wie er in der Literatur beschrieben wird (M. Buback et al., *Chem. Ing. Tech.* 1994, 66, 510), polymerisiert. Hierzu wurden Ethylen und das Comonomerengemisch aus Acrylsäure und Methylacrylat, dem ca. 1000 ml·h⁻¹ einer Initiatorlösung, bestehend aus tert.-Butylperoxypivalat (0,02 mol·l⁻¹) und tert.-Butylperoxyisononanoat (0,05 mol·l⁻¹) gelöst in Isododekan zugesetzt wurde, unter dem Reaktionsdruck von 1700 bar eingespeist. In Tabelle 1 sind die Polymerisationsbedingungen und in der Tabelle 2 die analytischen Daten der erhaltenen Polymerisate zusammengestellt.

11

Der Gehalt an Ethylen, Acrylsäure und Methylacrylat in den Ethylenterpolymerwachsen wurde NMR-spektroskopisch bzw. durch Titration (Säurezahl) bestimmt. Die Säurezahl der Polymerisate wurde titrimetrisch nach DIN 53402 bestimmt. Der KOH-Verbrauch entspricht dem Acrylsäure-Gehalt im Polymerisat.

Tabelle 1

Herstellung der Ethylenterpolymerwachse							
Nr.	$T_{\text{Reaktor, max}}$ [°C]	Monomerzulauf		Davon [jeweils g h ⁻¹]			Polymer [g h ⁻¹]
		Ethylen [g h ⁻¹]	Comonomer + ID [ml·h ⁻¹]	Acrylsäure	Methylacrylat	Isododekan	
1	222	10000	990	43,0	43,0	689	2000
2	220	10000	1450	63,0	63,0	1009	2100
3	221	10000	1800	78,3	78,3	1252	2100
4	220	10000	2200	95,7	95,7	1530	2300
5	222	10000	960	44,7	89,3	625	2000
6	220	10000	1400	65,1	130,1	912	2000
7	221	10000	1870	87,0	174,0	1218	2100
8	220	10000	2180	101,4	202,8	1420	2200
9	221	10000	970	44,5	133,5	601	2100
10	220	10000	1400	64,2	192,7	867	2100
11	220	10000	1800	82,6	247,7	1115	2300
12	221	10000	2400	110,1	330,3	1486	2500
13	221	10000	1080	53,0	207,3	617	2500
14	219	10000	1500	73,7	288,0	857	2300
15	220	10000	1920	94,3	368,6	1097	2300
16	220	10000	2440	119,8	468,4	1394	2700
17	220	10000	1470	67	202,2	910,1	2200
18	220	10000	1550	68	68	1080	2100

Verwendete Abkürzungen: ID = Isododekan.

35

Die analytischen Daten der Ethylenterpolymerwachse finden sich in Tabelle 2. Außerdem finden sich in Tabelle 2 die Daten von Vergleichsprobe V1; V1 wurde analog zu Wachs 6 hergestellt, jedoch ohne Verwendung von Methylacrylat und unter Einsatz von 5,5 Gew.-% Acrylsäure im Zulauf. Der Acrylat-Gehalt des Ethylenterpolymerwachses V1 beträgt 5,5 Gew.-%.

Tabelle 2: Analytische Daten der Ethylenterpolymerwachse

Nr.	Zusammensetzung NMR/titrimetrisch			Säurezahl [mg KOH g ⁻¹]	ρ (23°C) [g cm ⁻³]	η 120°C [mm ² s ⁻¹]	Schmp. [°C]
	Ethylen [Gew.-%]	Acrylsäure [Gew.-%]	Methylacrylat [Gew.-%]				
1	96,8	1,7	1,5	13,1	0,927	1000	104,6
2	96,1	2,1	1,8	16,7	0,920	1140	103,1
3	94,4	2,7	2,9	20,9	0,928	1080	101,3
4	92,9	3,5	3,5	27,4	0,928	1020	98,7
5	95,0	1,8	3,3	13,9	0,931	1080	102,7
6	92,9	2,4	4,7	18,7	0,920	1070	100,0
7	90,4	3,1	6,5	24,4	0,930	1040	95,8
8	89,5	3,7	6,8	29,1	0,931	1070	92,8
9	92,6	1,7	5,7	13,1	0,930	900	100,4
10	92,2	2,3	5,5	18,0	0,929	1080	97,0
11	89,8	2,8	7,4	21,8	0,931	1020	93,5
12	86,3	3,4	10,2	26,8	0,933	1030	89,6
13	91,9	1,8	6,3	14,3	0,932	910	97,4
14	89,0	2,4	8,6	18,8	0,933	920	93,4
15	85,8	3,0	11,2	23,4	0,931	880	88,4
16	83,4	3,6	13,0	28,2	0,934	1020	84,6
17	91,4	6,4	2,2	21,2	0,940	1660	99,2
18	95,3	2,0	2,7	15,3	0,941	1770	105,7
V1	95,5	4,5	-	43,0	0,930	1500	101,0

25 Die Schmelzviskosität wurde mit Hilfe von DSC nach DIN 51562 bestimmt, die Schmelzpunkte nach DIN 51007.

2. Herstellung der erfindungsgemäßen Thixotropiermittel und Prüfung auf Thixotropie

30 Die anwendungstechnische Prüfung erfolgte ohne Zugabe eines Pigments.

35 In einem Rundkolben mit Tropftrichter wurden 12 g Ethylenterpolymerwachs nach Tabelle 2 mit 82 g Solventnaphtha (BASF Aktiengesellschaft) unter Rühren auf 105°C erhitzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hatte. Anschließend wurde die Lösung unter Rühren auf 80°C abgekühlt und über den Tropftrichter 106 g n-Butylacetat (Raumtemperatur) hinzugegeben. Es bildete sich ein dispergierter Niederschlag. Schließlich wurde unter Rühren auf 32°C abgekühlt.

45 Nach mindestens 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Dispersionen kurz aufgeschüttelt und nochmals 45 Minuten stehen gelassen. Danach wurden 0,5 g der Wachsdispersion auf eine waagrecht liegende Glasplatte gegeben. Nach einer Verweilzeit von einer Minute wurde die Glasplatte senkrecht aufgestellt. Als Maß

13

für die Thixotropie galt die Strecke (Messbereich 0-40 cm), die von der aufgetragenen Wachsdispersion innerhalb von 2 Minuten zurückgelegt wurde. Wurde innerhalb von 2 Minuten der Messbereich überschritten, so wurde die hierfür benötigte Zeit gemessen.

5 Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Anwendungstechnische Prüfergebnisse

10	Wachs	Ablaufstrecke		Glanz bei 60°	Bemerkungen
		Zeit [s]	Strecke [cm]		
	V1	120	7	75	Viele große Stippen
	17	120	24	48	Kaum Stippen
	18	120	10	17	Sehr wenig kleine Stippen

15

20

25

30

35

40

45

Thixotropiermittel, enthaltend Polyethylenwachse

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von Thixotropiermitteln, enthaltend

0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines Ethylenterpolymerwachses,

10 5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs unverträglich ist, und

5 bis 85 Gew.-% mindestens eines Lösemittels, das mit dem Ethylenterpolymerwachs und mit dem oder den erstgenannten Lösemitteln

15 verträglich ist.

20

25

30

35

40

45